

IAP20 Rec'd PCT/FTO 09 FEB 2006

Beschreibung

Konjugierte Polymere enthaltend Dihydrophenanthren-Einheiten und deren Verwendung

Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes, wenn auch einfaches, Produkt (eine kleine Anzeige in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Vor allem ist es hierbei erforderlich, Polymere für alle Emissionsfarben (Rot, Grün, Blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Farbsättigung, Effizienz, operative Lebensdauer, um die wichtigsten zu nennen) gerecht werden.

Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (sog. Full-Colour-Displays) wurden bereits verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen Poly-Fluoren-Derivate, wie beispielsweise in EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 und WO 00/46321 offenbart, in Betracht. Des weiteren sind auch Poly-Spirobifluoren-Derivate, wie in EP 0707020, EP 0894107 und WO 03/020790 offenbart, eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Strukturelemente enthalten, wie in WO 02/077060 offenbart, wurden bereits vorgeschlagen. Im allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Poly-para-phenylen (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich. Neben den oben bereits genannten Klassen kommen hier beispielsweise auch die sogenannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = LPPP) (z. B. gemäß WO 92/18552), die Poly-tetrahydropyrene (z. B. gemäß EP 699699), aber auch Ansa-Strukturen enthaltende PPPs (z. B. gemäß EP 690086) in Frage.

Wie in einigen der o. g. Anmeldeschriften bereits herausgearbeitet wurde, ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben notwendig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO 02/077060). So ist dann in der Regel – ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone") – die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

Der allgemeine Aufbau von PLEDs ist in den o. g. Anmeldeschriften bzw. Patenten wiedergegeben und auch weiter unten noch näher erläutert.

Derzeit wird die Kommerzialisierung von sowohl einfarbigen als auch mehr- bzw. vollfarbigen Displays basierend auf PLEDs erwogen. Während die einfarbigen Displays eventuell durch einfache Beschichtungstechnologien (wie z. B. Rakeln, Spin-Coaten) erzeugt werden können, ist bei mehr- bzw. vollfarbigen Anzeigeelementen der Einsatz von Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldruck, Off-Set-Druck, Tiefdruckverfahren, Siebdruck-Verfahren) sehr wahrscheinlich. All diese Verfahren benötigen lösliche Polymere.

Die Polymere gemäß den o. g. Anmeldungen zeigen zum Teil schon gute Eigenschaften für die aufgeführten Anwendungen auf. Wichtige Eigenschaften sind hierbei v. a. folgende:

- Hohe Leucht- und Energieeffizienz bei der Verwendung in PLEDs.
- Lange operative Lebensdauer bei der Verwendung in PLEDs.
- Niedrige Betriebsspannung.
- Gute Lagerstabilität, sowohl in der Verwendung in PLEDs, als auch vor deren Einbringen in entsprechende Vorrichtungen.
- Gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln, um überhaupt ein entsprechendes Beschichtungsverfahren zu ermöglichen.
- Vernünftige Zugänglichkeit, um die wirtschaftliche Verwendung in Massenprodukten zu ermöglichen.
- Erzielbarkeit verschiedener Farben, um vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) zu ermöglichen.

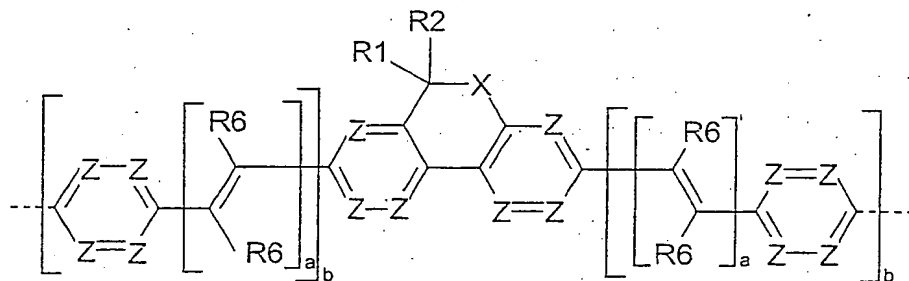
Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine neue Klasse von Polymeren, enthaltend substituierte Dihydrophenanthren-Einheiten, sehr gute und den o. g. Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweist. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Unsubstituierte Poly(dihydrophenanthrene) sind bereits in JP 04288322 und von T. Yamamoto *et al.* (*Macromolecules* 1992, 25, 1214-1223) beschrieben. Durch die fehlende Substitution sowohl an der 9,10-Position, wie auch an den Aromaten, stellen diese Polymere jedoch keine Alternative zu erfindungsgemäßen Polymeren dar, da die unsubstituierten Polymere unlöslich sind und somit nicht aus Lösung verarbeitet werden können. Ebenso beschreibt F. Uckert (Dissertation, Uni Mainz 1998) die Synthese von Oligo(9,9,10,10-tetramethyl-9,10-dihydrophenanthren). Die Synthese von Polymeren aus diesen Bausteinen war jedoch aufgrund der geringen

Löslichkeit ebensowenig möglich wie ein Test der Oligomere in einer PLED. In derselben Arbeit wird die Synthese von Poly[9,10-dimethyl-9,10-bis(pivaloyloxy)-9,10-dihydrophenanthren] beschrieben. Dieses ist zwar gut löslich und zeigt prinzipiell blaue Elektrolumineszenz, durch die hohe Betriebsspannung ist jedoch der Energieverbrauch in einer PLED mit diesem Material zu hoch und die Lebensdauer ist zu gering, so daß auch diese Substituentenkombination nicht geeignet ist für die Synthese von hocheffizienten und langlebigen Polymeren.

In EP 1074600 sind alternierende Poly(arylenvinyl)verbindungen beschrieben, wobei die eine Arylen-Einheit ein 9,10-Dialkyl-9,10-dihydrophenanthren und die andere ein substituiertes Phenylen darstellen. Eigenschaften dieses Polymers, insbesondere in der Elektrolumineszenz, werden nicht beschrieben, so dass aus diesem Beispiel nicht hervorgeht, welche speziellen Vorteile dieses Polymer aufweisen soll.

Gegenstand der Erfindung sind Polymere, enthaltend mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (I),



FORMEL (I)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4) oder N(R3);

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5) oder N;

R1, R2, R3, R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Fluor, Chlor, Brom, Iod, CN, N(R6)₂, Si(R6)₃ oder B(R6)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch NR6, O, S, O-CO-O, CONR6, Si(R6)₂ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R1 bis R4 miteinander ein Ringsystem

bilden können; mit der Maßgabe, daß nicht zwei Substituenten an einem C-Atom (d. h. R1 und R2 bzw. R3 und R4) gleichzeitig einer Alkoxy- oder Aryloxyseitenkette entsprechen und daß nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig H oder gleichzeitig eine Methylgruppe beschreiben;

R5

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, N(R6)₂ oder B(R6)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O, O-CO-O, CONR6, Si(R6)₂ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein kann; dabei können auch mehrere Reste R5 miteinander oder mit R1 bis R4 ein Ringsystem bilden;

R6

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R6 substituiert sein kann;

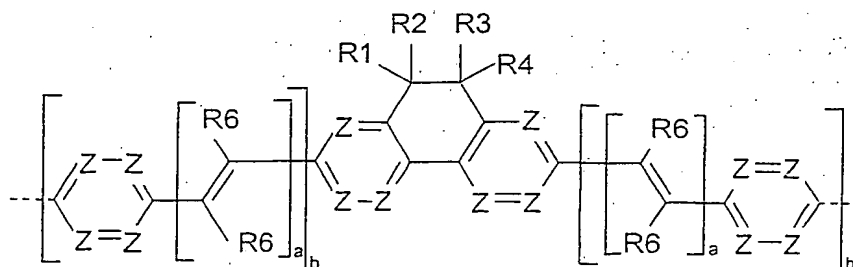
a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

mit der Maßgabe, dass Poly(arylenvinyl)verbindungen, in denen eine Arylen-Einheit ein 9,10-Dialkyl-9,10-dihydrophenanthren darstellt, von der Erfindung ausgenommen sind; die gestrichelte Bindung bedeutet dabei in Formel (I) ebenso wie in allen weiteren Formeln die Verknüpfung im Polymer; sie soll hier keine Methylgruppe darstellen.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmal explizit darauf verwiesen, daß die Struktureinheiten gemäß Formel (I) auch unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R1 bis R5 vorhanden sein können, bzw. R5 auch unterschiedliche Stellungen auf den beiden Seiten des Biaryls haben kann. Ebenso sei nochmal explizit erwähnt, dass die Reste R1 bis R5 auch miteinander ein Ringsystem bilden können.

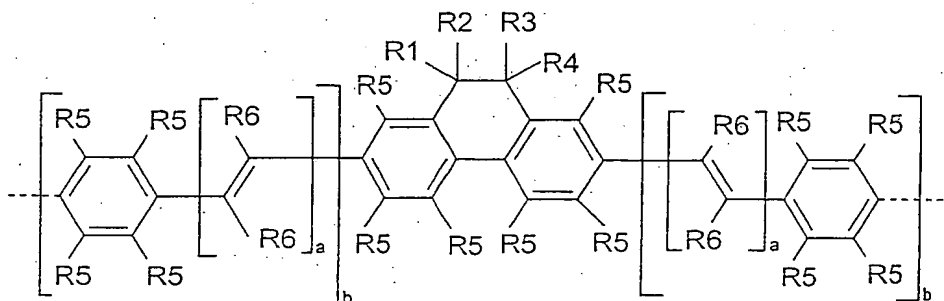
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist $X = C(R3)(R4)$, wie in Formel (Ia) dargestellt:



FORMEL (Ia)

Dabei haben die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist $X = C(R3)(R4)$ und $Z = C(R5)$, wie in Formel (Ib) dargestellt:



FORMEL (Ib)

Dabei haben die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

10 Die Polymere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Polymere konjugiert oder teilkonjugiert; in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Polymere konjugiert.

15 Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der
 20 Hauptkette. Hauptsächlich meint, daß natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugierte Polymere" nicht entwerten. Des weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O- oder S-Atome) und/oder
 25 metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden.

Teilkonjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die entweder in der Hauptkette längere konjugierte Abschnitte enthalten, die durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen sind, oder die in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers längere konjugierte Abschnitte enthalten. Hingegen
5 würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Alkylketten, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

Die erfindungsgemäßen Polymere können neben den Einheiten gemäß Formel (I)
10 noch weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in den o. g. Patentanmeldungen bereits offenbart sind. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreiche Auflistung in der oben schon erwähnten Anmeldeschrift WO 02/077060 verwiesen; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Diese weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus
15 den im folgenden beschriebenen Klassen stammen:

Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;

Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;

20 Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;

Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz erhalten werden kann;

Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom sogenannten Singulett- zum
25 Triplett-Zustand erleichtern;

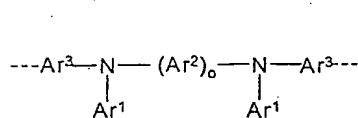
Gruppe 6: Einheiten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;

Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden.

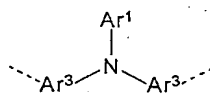
30 Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens ein Strukturelement Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus den Gruppen 1 und/oder 2 enthalten. Im Sinne dieses Anmeldetextes soll unter solchen Strukturelementen folgendes verstanden werden: Würde man aus diesen Strukturelementen Homopolymere oder -oligomere erzeugen, hätten diese –
35 zumindest für einen Ladungsträger, d. h. entweder Elektronen oder Löcher – eine höhere Ladungsträgermobilität, als dies bei einem Polymer, welches ausschließlich aus Strukturelementen gemäß Formel (I) besteht, der Fall ist. Bevorzugt ist die Ladungsträgermobilität (gemessen in $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) mindestens um einen Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens um einen Faktor 50 größer.

Strukturelemente aus der Gruppe 1, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-*p*-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hochliegendem HOMO (HOMO = höchstliegendes besetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

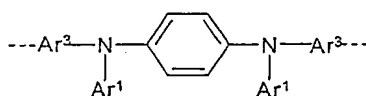
Bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind Einheiten gemäß den Formeln (II) bis (XX),



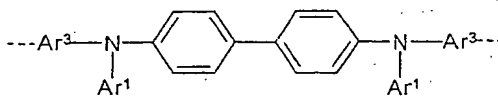
Formel (II)



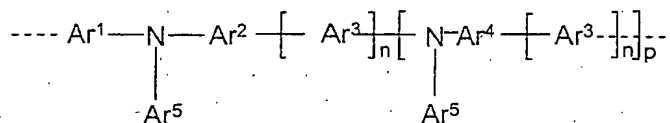
Formel (III)



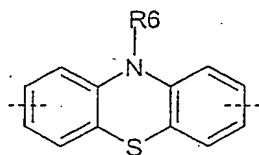
Formel (IV)



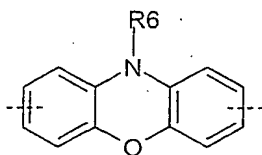
Formel (V)



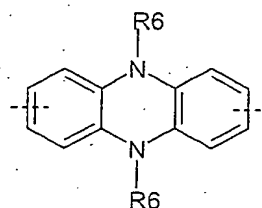
FORMEL (VI)



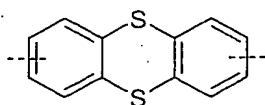
Formel (VII)



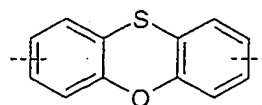
Formel (VIII)



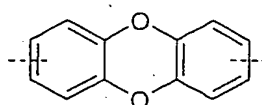
Formel (IX)



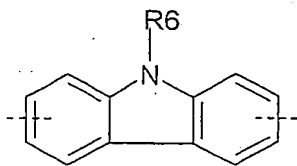
Formel (X)



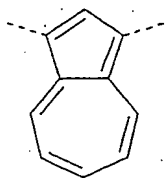
Formel (XI)



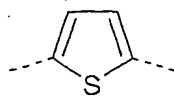
Formel (XII)



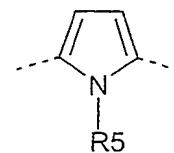
Formel (XIII)



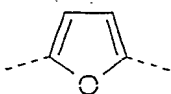
Formel (XIV)



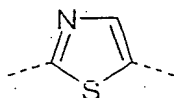
Formel (XV)



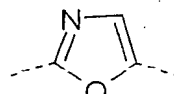
Formel (XVI)



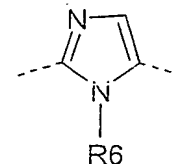
Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)



Formel (XX)

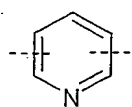
wobei die Substituenten R1 bis R6 die o. g. Bedeutung besitzen, die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und die Symbole und Indizes folgendes bedeuten:

- n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, oder 2;
- p ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;
- o ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2;
- Ar¹, Ar³ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;
- Ar², Ar⁴ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Ar¹, Ar³ oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit;
- Ar⁵ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder einem System gemäß Ar¹ oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 9 bis 40 aromatischen Atomen (C- oder Heteroatome), welches substituiert oder unsubstituiert sein kann und welches aus mindestens zwei kondensierten Ringen besteht; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen.

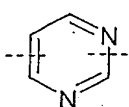
Strukturelemente aus Gruppe 2, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate,

Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate, Arylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Heterocyclen im Polymer zu einem LUMO von mehr als 2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

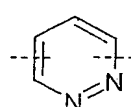
Bevorzugte Einheiten der Gruppe 2 sind dabei Einheiten gemäß den Formeln (XXI) bis (XXXII),



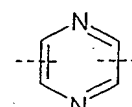
Formel (XXI)



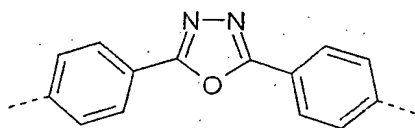
Formel (XXII)



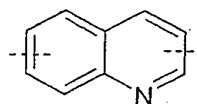
Formel (XXIII)



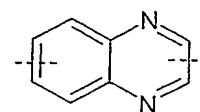
Formel (XXIV)



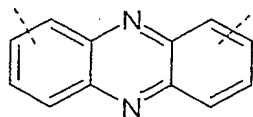
Formel (XXV)



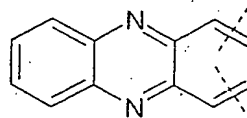
Formel (XXVI)



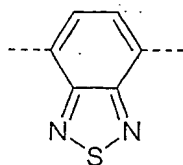
Formel (XXVII)



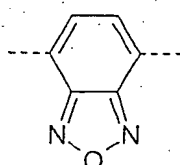
Formel (XXVIII)



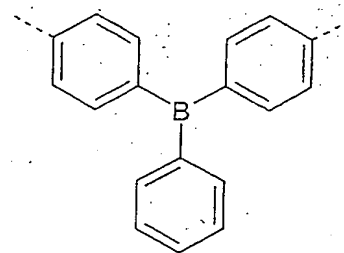
Formel (XXIX)



Formel (XXX)



Formel (XXXI)

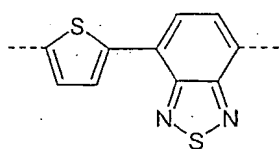


Formel (XXXII)

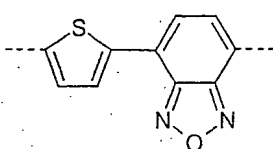
wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können.

Es kann bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus Gruppe 3 enthalten sind, in denen Einheiten, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen, direkt aneinander gebunden sind. Dies sind unter

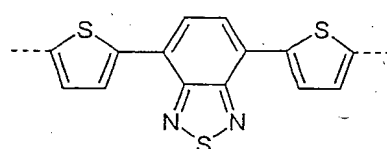
anderem Einheiten gemäß den Formeln (XXXIII) bis (XXXVII), bzw. etwas allgemeiner gemäß Formel (XXXVIII), die sowohl eine oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XX), als auch eine oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (XXI) bis (XXXII) enthalten, wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch Substituenten R¹ substituiert sein können und die Symbole R¹, R², R³, R⁴, R⁵, Ar¹ und Indizes n, p und o die oben genannte Bedeutung besitzen und Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, N, P, Si oder Ge ist. Es sei allerdings darauf verwiesen, daß es natürlich für den Fachmann ein leichtes ist, aus den o. g. Strukturen (II) bis (XX) bzw. (XXI) bis (XXXII) weitere geeignete Kombinationen zu synthetisieren und diese in die erfindungsgemäßen Polymere zu inkorporieren.



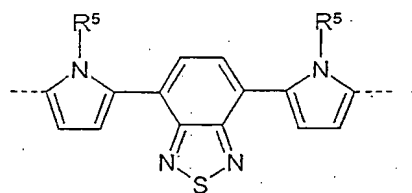
Formel (XXXIII)



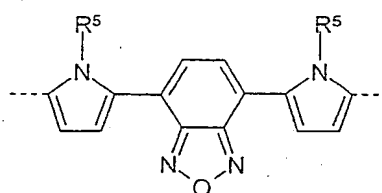
Formel (XXXIV)



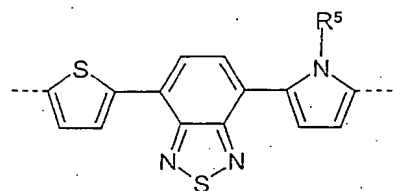
Formel (XXXV)



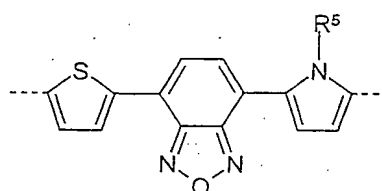
Formel (XXXVI)



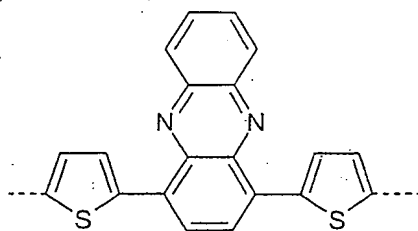
Formel (XXXVII)



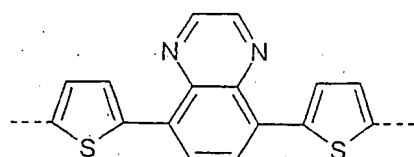
Formel (XXXVIII)



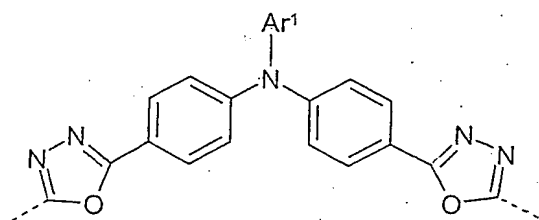
Formel (XXXIX)



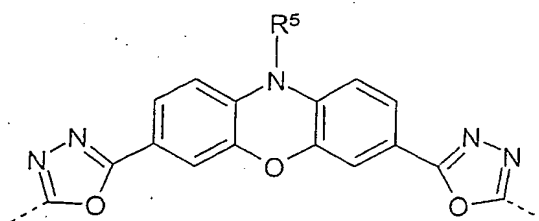
Formel (XXXX)



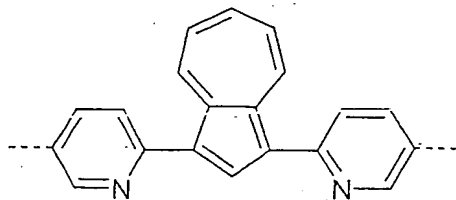
Formel (XXXXI)



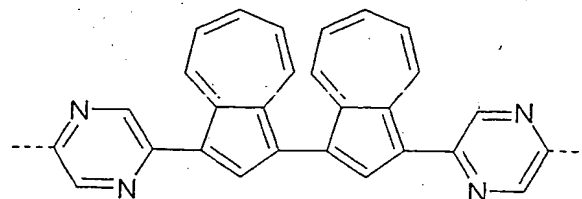
Formel (XXXXII)



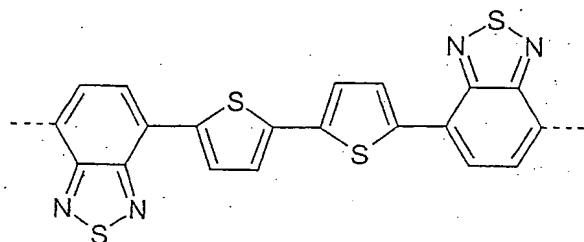
Formel (XXXXIII)



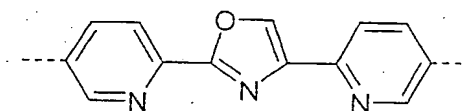
Formel (XXXXIV)



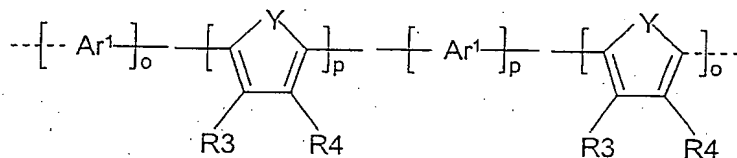
Formel (XXXXV)



Formel (XXXXVI)



Formel (XXXXVII)

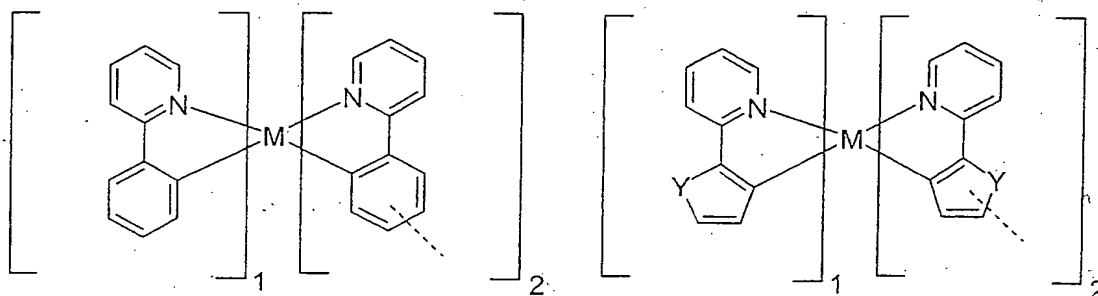


Formel (XXXXVIII)

Struktureinheiten gemäß Gruppe 4 sind solche, welche einen Transfer von
sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und welche
auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht
emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was
häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Die Verwendung derartiger
Metallkomplexe in niedermolekularen OLEDs ist beispielsweise in M. A. Baldo,
S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 1999,
75, 4-6 beschrieben.

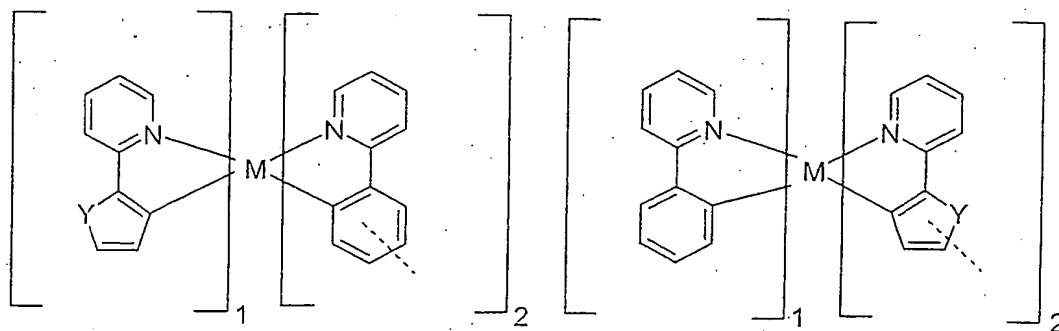
- Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten.
- Besonders geeignet hierfür sind Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle beeinhaltten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt scheinen hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten.
- Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und WO 04/026886 beschrieben sind.

Entsprechende Monomere sind in der Anmeldeschrift WO 02/068435 beschrieben. Bevorzugte Einheiten der Gruppe 4 sind Einheiten gemäß den Formeln (XXXXIX) bis (LVI),



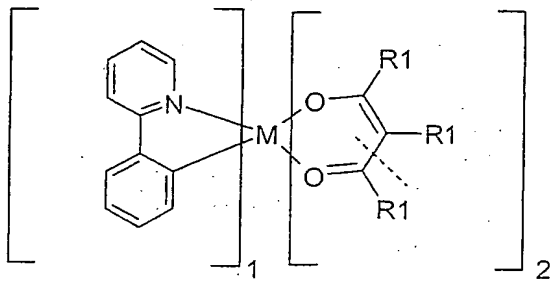
Formel (XXXXIX)

Formel (L)

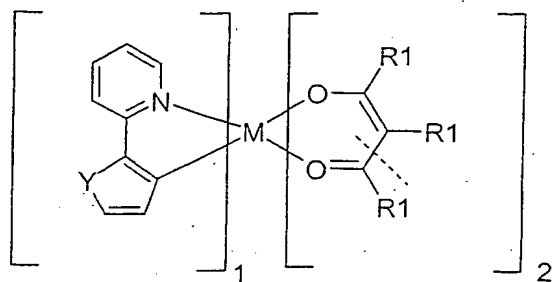


Formel (LI)

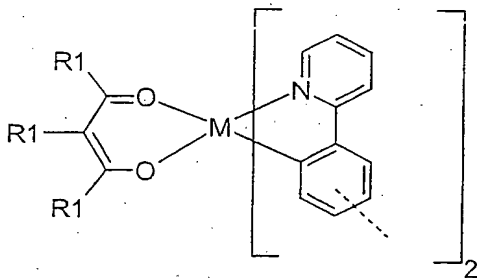
Formel (LII)



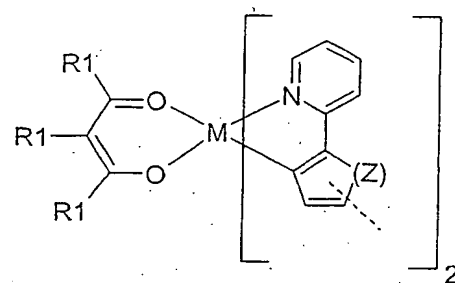
Formel (LIII)



Formel (LIV)



Formel (LV)



Formel (LVI)

wobei die Strukturen an den freien Positionen durch Substituenten R1 substituiert sein können und M für Rh oder Ir steht.

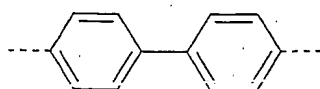
Strukturelemente der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom sogenannten Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, welche unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt werden können und welche damit die Phosphoreszenzeigenschaften der Strukturelemente der Gruppe 4 verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazoleinheiten, besonders bevorzugt überbrückte Carbazoldimereinheiten, in Frage, wie sie in den nicht offengelegten Anmeldungen DE 10304819.7 und DE 10328627.6 beschrieben werden.

Strukturelemente der Gruppe 6, die die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, sind neben solchen gemäß Formel (I) und Formeln (II) bis (LVI) des weiteren solche, welche mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fällt, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nicht oder nur wenig beeinflusst bzw. keine metallorganischen Komplexe darstellt oder den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflusst.

Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen oder auch Stilben-, Bisstyrylarylen- oder Tolanderivate, die jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R1 substituiert sein können.

Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenylen-, 1,4-Naphthylen-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenylyl-, 4,4''-Terphenylyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylyl-, 4,4'-Stilben-, 4,4''-Bisstyrylaryl- oder 4,4'-Tolanderivaten.

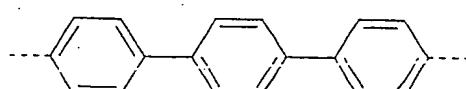
Ganz besonders bevorzugt sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß (LVII) – (LXVIII).



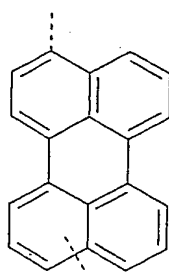
Formel (LVII)



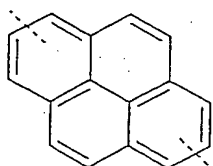
Formel (LVIII)



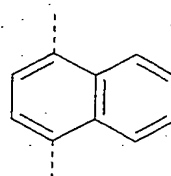
Formel (LIX)



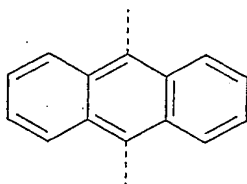
Formel (LX)



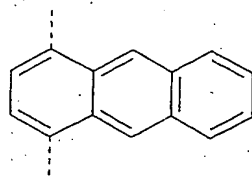
Formel (LXI)



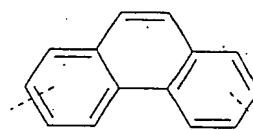
Formel (LXII)



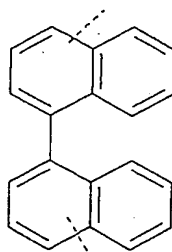
Formel (LXIII)



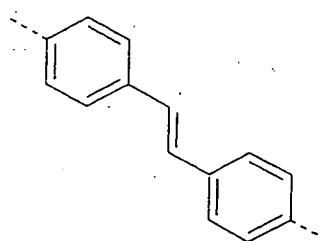
Formel (LXIV)



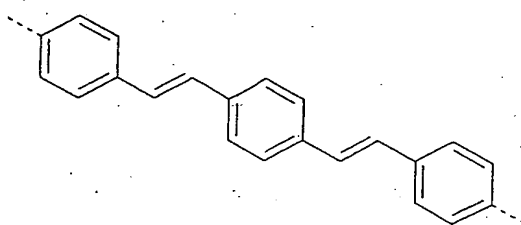
Formel (LXV)



Formel (LXVI)



Formel (LXVII)



Formel (LXVIII)

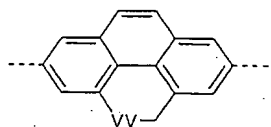
Strukturelemente der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beeinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies wären beispielsweise

5 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, Spirobifluorenderivate, 5,7-Dihydrodibenzo-oxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate. Bevorzugte Einheiten der Gruppe 7 sind dabei Einheiten gemäß den Formeln (LXIX) bis (LXXVIII), wobei die verschiedenen Positionen durch

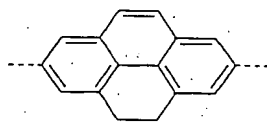
10 Substituenten R1 substituiert sein können,

YY Si oder Ge entspricht und

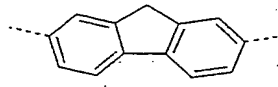
VV O, S, Se entspricht.



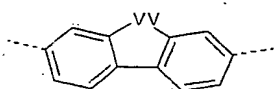
Formel (LXIX)



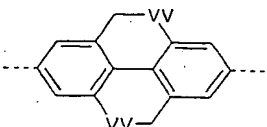
Formel (LXX)



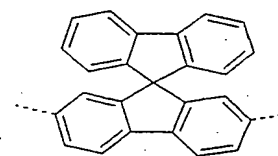
Formel (LXXI)



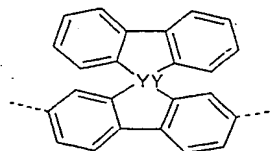
Formel (LXXII)



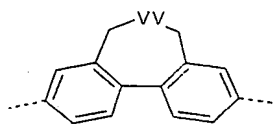
Formel (LXXIII)



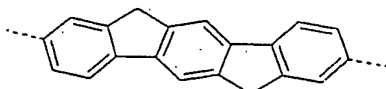
Formel (LXXIV)



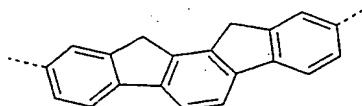
Formel (LXXV)



Formel (LXXVI)



Formel (LXXVII)



Formel (LXXVIII)

Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) zusätzlich noch eine oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 7 enthalten.

5 Des weiteren kann es ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt. So kann es bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mindestens zwei Struktureinheiten aus der Gruppe 1, bzw. Gruppe 2, bzw. Gruppe 3, bzw. Gruppe 4, bzw. Gruppe 5, bzw. Gruppe 6, bzw. Gruppe 7 vorliegen.

10 Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

15 Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten R1 bis R4, sowohl an Einheiten gemäß Formel (I) wie auch an anderen Wiederholeinheiten, gewährleistet. Falls Substituenten R5 und R6 vorhanden sind, tragen auch diese zur Löslichkeit bei.

20 Um ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, ist es bevorzugt, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber durchaus bedeuten, daß ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten, sowohl gemäß den Formeln (I) bis (LXXVIII) als auch anderer Strukturtypen, keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten trägt.

25 Um die Morphologie des Films nicht zu verschlechtern, ist es bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atomen, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atomen.

30 Nicht-aromatische C-Atome sind, wie beispielsweise in der Beschreibung für R1 bis R4 in Formel (I), in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

35 Bevorzugt beträgt der Anteil der Einheiten gemäß Formel (I) im Polymer mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 40 mol%. Dies gilt insbesondere, wenn diese Einheiten als Polymer-Grundgerüst (Backbone) verwendet werden. Werden diese Einheiten als emittierende Einheiten eingesetzt, so liegt ihr Anteil bevorzugt in der Größenordnung von 5 bis 20 mol%. Einheiten gemäß Formel (I), die sich als emittierende Einheiten eignen, sind insbesondere solche, in denen mindestens ein Symbol a für 1 steht und das entsprechende Symbol b für 1 oder 2 steht.

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);
- 5 R1-R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S oder O ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische
- 10 Reste R5 substituiert sind;

die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

Besonders bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:

- 15 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5);
- R1-R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 14 C-Atomen, in welcher auch ein oder
- 20 mehrere C-Atome durch N, S oder O ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sind;
- b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

5 Ganz besonders bevorzugt sind des weiteren erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (I) gilt:

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4);
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CH;
- 30 R1, R3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S oder O substituiert sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können;
- 35 R2, R4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen;
- a ist bei jedem Auftreten 1, falls die Einheiten gemäß Formel (I) als Emitter verwendet werden;

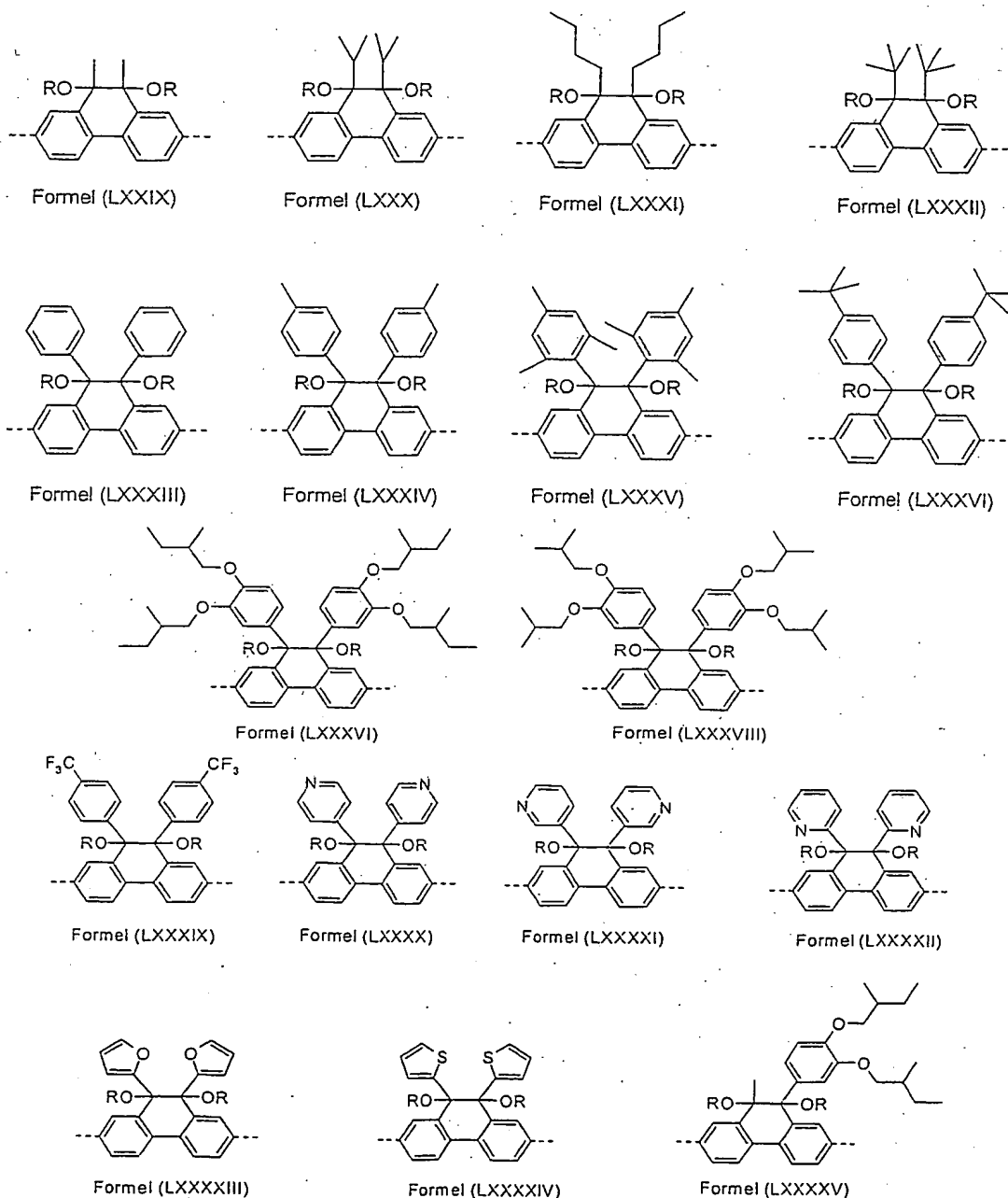
b ist bei jedem Auftreten gleich 1, falls die Einheiten gemäß Formel (I) als Emitter verwendet werden; ansonsten ist b bei jedem Auftreten gleich 0;

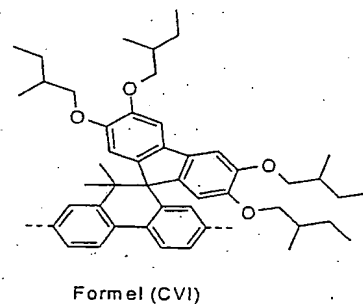
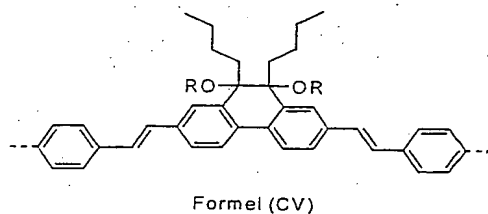
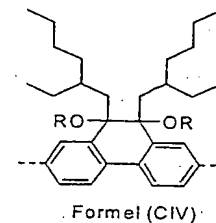
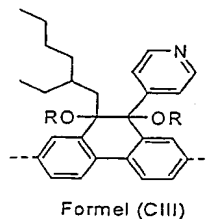
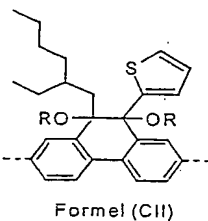
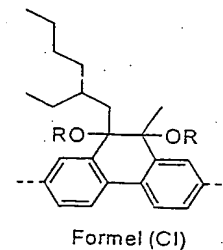
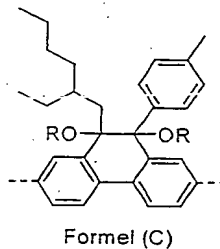
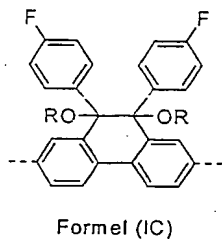
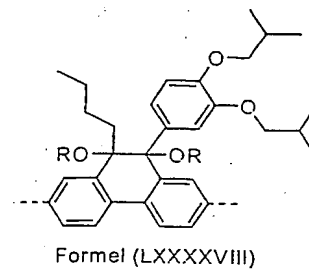
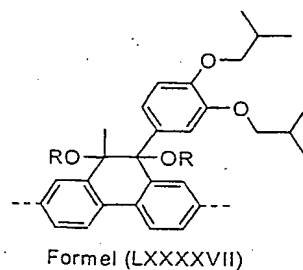
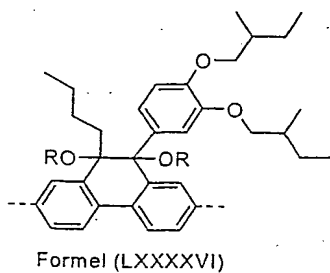
die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (I) definiert.

5

Beispiele für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) sind Strukturen gemäß Formel (LXXIX) bis (CVI), wobei die Verknüpfung im Polymer jeweils über die 2,7-Positionen der Dihydrophenanthreneinheiten erfolgt, wie durch die gestrichelten Bindungen angedeutet, und R für eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen steht:

10





Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere oder Copolymere.
 5 Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren
 Strukturen gemäß Formel (I), bzw. gemäß den Formeln (LXXIX) bis (CVI), potentiell
 eine oder mehrere weitere Strukturen, beispielsweise gemäß den Formeln (II) bis
 (LXXVI), besitzen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder
 10 blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd
 besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und
 welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist
 beispielsweise ausführlich beschrieben in der nicht offengelegten Anmeldung
 DE 10337077.3. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.
 5 Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können
 Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe, Ladungsinjektions-

und -transporteigenschaften, Temperaturstabilität, elektrooptische Charakteristik, etc. eingestellt werden.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die außer Struktureinheiten gemäß Formel (I) noch mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (II) bis (LXXVIII) enthalten. Wenn vorhanden, ist der Anteil dieser Strukturelemente dabei mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 5 mol%. Der maximale Anteil dieser Strukturelemente ist dabei bevorzugt höchstens 90 mol%, besonders bevorzugt höchstens 60 mol%. Auch diese Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den in WO 03/020790 beschriebenen Poly-Spirobifluorenen und Polyfluorenen, beschrieben in WO 02/077060, die hiermit als nächstliegender Stand der Technik genannt werden, folgende Vorteile auf:

- (1) Es wurde überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäßen Polymere (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Struktur) höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung aufweisen. Dies gilt besonders für die Copolymere, die blaue Emission zeigen, die ebenfalls in Bezug auf Farbort deutlich verbesserte Eigenschaften aufweisen. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA, etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.
- (2) Des weiteren hat sich überraschend gezeigt, daß wiederum im direkten Vergleich die erfindungsgemäßen Polymere höhere operative Lebensdauern aufweisen, insbesondere im Fall von grün und blau emittierenden PLEDs.
- (3) Auch vom Löslichkeitsverhalten (z. B. Gelierungstemperatur bei gegebener Konzentration, Viskosität bei gegebener Konzentration) sind die erfindungsgemäßen Polymere den bekannten Polymeren gleichwertig bzw. weisen z. T. bessere Löslichkeit in einer größeren Bandbreite von Lösungsmitteln auf.
- (4) Die Zugänglichkeit und die Erzielbarkeit von Farben ist bei den erfindungsgemäßen Polymeren gleichwertig zum Stand der Technik. Dies stellt somit zwar keinen unmittelbaren Vorteil dar, bedeutet jedoch, daß die erfindungsgemäßen Monomere ohne Abänderung weiterer Prozeßparameter bei der Polymerisation übernommen werden können, was keinesfalls erwartungsgemäß und damit überraschend ist.

Die Art des Einbaus der Strukturen gemäß Formel (II) bis (LXXVIII) ist bei etlichen schon direkt vorgegeben (siehe z. B. Formeln (II) bis (VI) und Formeln (XIV) bis (XX)). Bei anderen Strukturen sind jeweils mehrere Möglichkeiten erfindungsgemäß. Allerdings gibt es bei diesen auch bevorzugte Einbauweisen; darunter sollen die
5 Einbauweisen verstanden werden, wie sie in WO 03/020790 beschrieben sind. Für die Synthese der oben aufgeführten Monomere (II) bis (LXVIII) sei hier auch nur auf die umfassende Beschreibung in WO 03/020790 verwiesen; diese und die darin zitierte Literatur ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Monomere gemäß den Formeln (XXXIII) bis (XXXXVIII) lassen sich gemäß den für
10 die Formeln (II) bis (XXXII) gemachten Angaben durch Kombination der entsprechenden Vorstufen synthetisieren, wie in WO 03/020790 ausgeführt.

Die Herstellung von Monomeren aus der Gruppe 4, die statt Elektrofluoreszenz Elektrophosphoreszenz bewirken, ist in der o. g. Anmeldeschrift WO 02/068435 ausgeführt; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung
15 betrachtet.

Für die Herstellung von Monomeren aus der Gruppe 5, die den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, sei an dieser Stelle auf die oben bereits zitierten Anmeldeschriften DE 10304819.7 und DE 10328627.6 verwiesen; diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die Herstellung von Monomeren gemäß den Formeln (LVII) bis (LXVIII), die die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, ist in der Anmeldeschrift WO 03/020790 aufgeführt. Im Gegensatz zu den dortigen Angaben werden diese in die hier vorliegenden erfindungsgemäßen Polymere nur als
20 zusätzliche Möglichkeiten, um weitere Modifikationen zu gestatten, eingeführt.

Monomere gemäß den Formeln (LXIX) bis (LXXVI), die als Grundgerüst (Backbone) des resultierenden Polymers fungieren können, lassen sich, wie in den folgenden Stellen beschrieben, herstellen: Struktureinheiten gemäß Formel (LXIX) lassen sich beispielsweise gemäß Oae *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2374-78
herstellen. Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (LXX)

lassen sich beispielsweise gemäß Blaschke *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3675-81 herstellen. In der Anmeldeschrift WO 00/46321 wird, neben anderen Comonomeren, die Synthese von Monomeren des Typs (LXXI) beschrieben. Die Herstellung von Monomeren gemäß Formel (LXXII), worin VV = O entspricht, ist in Costero *et al.*, *J. Chem. Res. Miniprint* **1994**, *4*, 761-769 beschrieben. Die Synthese
30 von Monomeren gemäß Formel (LXXIII), worin VV = O entspricht, ist beispielsweise in Wang *et al.*, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **1999**, *34*, 215-224 niedergelegt.

Herstellungsverfahren für Monomere der Bauart gemäß Formel (LXXIV) sind beispielsweise in der Anmeldeschrift WO 03/020790 aufgeführt. Verbindungen des

Typs (LXXV) mit $YY = Si$ sind von Ballweg *et al.*, *Silicon Chemistry* **2002**, *1*, 57-60 beschrieben, und die Synthese von Monomeren gemäß Formel (LXXVI) ist von Williams *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2259-2260 für $VV = O$ beschrieben. Verbindungen des Typs (LXXVII) können beispielsweise synthetisiert werden, wie in WO 04/041901 beschrieben, Verbindungen des Typs (LXXVIII), wie in der nicht offengelegten Anmeldeschrift EP 03014042.0 beschrieben.

Monomere, die in erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten gemäß Formel (I) führen, sind Dihydrophenanthrene oder entsprechende Stickstoff-haltige Derivate, die an der 9,10-Position geeignet substituiert sind und an der 2,7-Position geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheiten in das Polymer einzubauen.

Die Literatur zur Synthese solcher Dihydrophenanthren-Verbindungen verweist auf einige Methoden, wie z. B. die $Ni(COD)_2$ vermittelte Kaskadenreaktion zwischen o-Bromacetophenonen (Scherf *et al.*, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 555-58), die zu Pinacolen führt. Solche Pinacole sind ebenfalls erhältlich durch zweifache Reaktion mit einem Grignard-Reagenz, einer Lithium-organischen Verbindung oder einer Zink-organischen Verbindung an Phenanthrenchinon. Dabei kann es bevorzugt sein, die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz zunächst am Phenanthrenchinon durchzuführen und erst zum Schluß Funktionalitäten einzuführen, die die Polymerisation erlauben, wie beispielsweise Bromfunktionalitäten. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, zunächst das Phenanthrenchinon, beispielsweise durch Bromierung, zu funktionalisieren und danach die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz durchzuführen.

Die durch die Reaktion mit dem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz entstandenen Pinacole können, um weitere löslichkeitsvermittelnde Substituenten einführen zu können, verethert werden. Weiterhin würde sich hier auch eine Esterfunktion anbieten, wie in der Literatur beschrieben (F. Uckert, *Dissertation*, Universität Mainz 1998). Dieser Ansatz, Carbonylfunktionen im Polymer zu generieren, wurde in dieser Erfindung allerdings wegen der unbekannten Folgereaktionspfade des zu erwartenden $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs (z. B. Norrish Typ 1 Spaltung) ausgeschlossen.

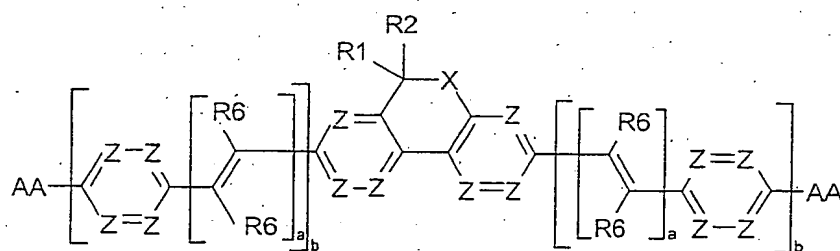
Unsymmetrische Dihydrophenanthren-Derivate sind beispielsweise erhältlich durch Reaktion eines Phenanthrenchinons mit einem Äquivalent eines metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenzes, wie oben beschrieben, folgende Veretherung des entstandenen Alkohols und Umsatz mit einem weiteren Äquivalent eines anderen metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenzes, wiederum gefolgt von Veretherung.

Der Weg der doppelten Reaktion mit einem metallorganischen Mg-, Li- oder Zn-Reagenz und anschließenden Alkylierung bietet die zweifache Möglichkeit der Einführung von Löslichkeitsvermittelnden Substituenten und ermöglicht die Einführung weiterer Funktionalitäten an der richtigen Position innerhalb der Biarylachse (dirigierender Effekt). So kann beispielsweise durch Bromierung, beispielsweise mit elementarem Brom oder NBS, ein Dibromderivat erzeugt werden, das entweder direkt als Monomer in der Polymerisation eingesetzt werden kann oder durch Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, beispielsweise in Boronsäurederivate oder Stannate umgesetzt werden kann, die dann ebenfalls in der Polymerisation eingesetzt werden können.

Sonstige Synthesewege, wie z. B. photochemische Varianten (Bestrahlung von vinylsubstituierten Biphenylen) führen zu Dihydrophenanthrenen (Laarhoven *et al.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1978, 915-22), die noch benzyllische Wasserstoffatome tragen, die im Diodenbetrieb erfahrungsgemäß zu verkürzten Lebensdauern führen und deshalb nicht bevorzugt sind.

Monomere, die im Polymer zu Einheiten gemäß Formel (I) führen, sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind daher bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (CVII),

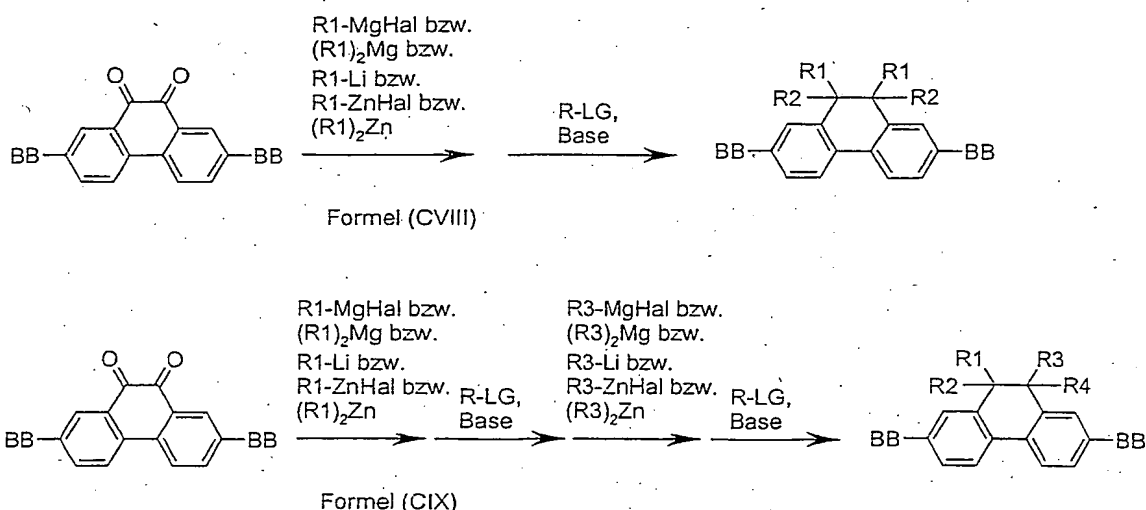


FORMEL (CVII)

dadurch gekennzeichnet, daß die beiden funktionellen Gruppen AA, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C-Verknüpfungen copolymerisieren; die weiteren Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Formel (I) mit der Maßgabe, daß nicht alle Reste R1 bis R4 gleichzeitig für Fluor oder Chlor stehen dürfen. Bevorzugt ist AA ausgesucht aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R₅, B(OH)₂, B(OR₅)₂ und Sn(R₅)₃.

Die C-C-Verknüpfungen sind dabei bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung. Insbesondere bevorzugt sind hier monomere Verbindungen gemäß Formel (CVII), die nach Reaktion im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (LXXIX) bis (CVI) führen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren gemäß Formel (CVIII) zur Herstellung von symmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CVII), bzw. ein Verfahren gemäß Formel (CIX) zur Herstellung von unsymmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CVII), wobei X für C(R3)(R4) und Z für C(R5) steht, außerdem R1 und R3 eine Alkyl- oder Arylgruppe und R2 und R4 eine Alkoxygruppe darstellen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen:



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

- BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie oben für AA beschrieben;
- R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen, und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat;
- R1, R3 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;
- R2, R4 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;
- Hal steht für F, Cl, Br, I.

Der Vorgang der Addition des metallorganischen Mg-, Li- bzw. Zn-Reagenzes, gefolgt von der Umsetzung mit einem Alkylierungsreagenz wird dabei für die Synthese der unsymmetrischen monomeren Verbindung zweimal nacheinander durchgeführt.

Unter Magnesium-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Mg-C Bindung aufweisen, wobei neben R_2Mg auch R-Mg-Halogenid ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) als sogenannte Grignard-Verbindungen bevorzugt werden. Unter Lithium-organischen Verbindungen werden Verbindungen
5 verstanden, die mindestens eine Li-C Bindung aufweisen, im einfachsten Fall R-Li, z. B. Phenyllithium, Butyllithium, Methyllithium, wobei kovalente Mehrzentrenbindungen ausdrücklich zugelassen sind. Unter Zink-organischen Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine Zn-C Bindung aufweisen, wobei Verbindungen der allgemeinen Formeln R_2Zn und R-Zn-Halogenid
10 ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) bevorzugt sind.

Als Base für die Veretherung eignen sich bevorzugt Metallhydride, wie z. B. Natriumhydrid, Metallcarbonate, wie z. B. Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, oder Metallalkoholate, wie z. B. Natriummethanolat, Natriumethanolat oder Kalium-
15 tert-butanolat.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß Formel (CVIII) bzw. (CIX) wird als metallorganisches Reagenz eine Grignardverbindung verwendet.

Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von
20 einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens eines durch die Formel (I) und, wenn vorhanden, weitere durch die Formeln (II) bis (LXXVIII) beschrieben sind. Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell viele. Es haben sich hier jedoch einige Typen besonders bewährt, die alle zu
5 C-C-Verknüpfungen führen:

- (A) Polymerisation gemäß SUZUKI
- (B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO
- (C) Polymerisation gemäß STILLE.

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie
30 die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail beschrieben in WO 03/048225 und WO 04/022626.

Es kann außerdem bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Polymer nicht als
35 Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern, den Transfer vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflussen oder selber emittieren. Aber auch elektronisch inaktive Substanzen können sinnvoll sein,

um beispielsweise die Morphologie des gebildeten Polymerfilms oder die Viskosität von Polymerlösungen zu beeinflussen. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

5 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise in WO 02/072714, in WO 03/019694 und in der darin zitierten Literatur beschrieben. Diese Lösungen können dann verwendet werden, um dünne Polymerschichten
10 herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z. B. InkJet Printing).

Die erfindungsgemäßen Polymere können nun in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich in
15 WO 04/037887 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten PLEDs oder Displays.

20 Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert
25 (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

30 Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.
35

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der

Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische integrierte Schaltungen (O-ICs), in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), für organische Solarzellen (O-SCs), für organische Photorezeptoren oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

Die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiele

Teil A: Synthese der erfindungsgemäßen Monomere für Einheiten gemäß Formel (I) (Dihydrophenanthren (= DHP)-Einheiten)

A 1 Synthese symmetrischer DHP-Monomere

A 1.1 Synthese von 2,7-substituierten 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrenen

A 1.1.1 Synthese von 9,10-Dibutyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol

Zu einer Lösung von 41.75 g (0.2 mol) Phenanthrenchinon in 800 mL trockenem THF wurden bei einer Innentemperatur von 10 °C 300 mL einer 2.0 M Lösung von n-Butylmagnesiumchlorid (0.6 mol) innerhalb 1.5 h zugetropft und anschließend bei RT für 6 h gerührt. Nach Hydrolyse mit 125 mL ges. NH_4Cl Lösung wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen, das Filtrat zweimal mit Wasser extrahiert und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene braune Feststoff wurde anschließend zweimal aus EtOH/ H_2O (70:30) umkristallisiert. Man erhielt 60.6 g (93%) farbloser Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H), 7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H), 7.33 (m, 4 H), 2.04 (s, mit D_2O austauschbar, 2 H, OH), 1.75 (m, 2 H, alkyl), 1.44 (m, 2 H, alkyl), 1.32 (m, 2 H, alkyl), 1.1 (m, 2 H, alkyl), 1.00 (m, 2 H, alkyl), 0.77 (m, 2 H, alkyl), 0.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, alkyl).

A 1.1.2 Synthese von 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren

Zu einer Suspension von 10 g NaH (60% in Mineralöl, 250 mmol) in 80 mL trockenem DMSO wurden innerhalb 30 min 26.6 g des oben hergestellten Diols in 80 mL trockenem DMSO bei ca. 15 °C Innentemperatur zugetropft, die Mischung für weitere 30 min bei RT gerührt und anschließend 16 mL MeI (250 mmol) innerhalb

1 h zugespritzt und die Lösung weitere 2 h gerührt. Anschließend wurden 80 mL 15% NH_4OH zugetropft, das Reaktionsgemisch zweimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten org. Phasen dreimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man ein beiges Öl, das laut RP-HPLC einen Reinheitsgrad von 99.0% aufwies und ohne weitere
5 Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.51 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.28 (m, 4 H), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.13 (m, 2 H, alkyl), 1.52 (m, 2 H, alkyl), 1.16 (m, 2 H, alkyl), 1.08 (m, 2 H, alkyl), 0.97 (m, 2 H, alkyl),
10 0.88 (m, 2 H, alkyl) 0.67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, alkyl).

A 1.1.3. Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (EM1)

28.9 g (82 mmol) 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren wurden in 190 mL trockenem DMF gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise über einen Zeitraum
15 von 1 h mit 17 mL Brom (0.33 mol) versetzt und anschließend bei RT für 48 h gerührt. Nach dieser Zeit gab man 125 mL gesättigte Na_2SO_3 -Lsg zu und extrahierte den Ansatz zweimal mit CH_2Cl_2 , reextrahierte die vereinigten organischen Phasen dreimal mit ges. NaHCO_3 -Lsg. und trocknete über Na_2SO_4 . Der nach Entfernen des
20 Lösungsmittels verbliebene gelbe Feststoff wurde dreimal aus MeOH/*i*-PrOH umkristallisiert. Es verblieben 17.6 g (42%) farbloser Kristalle, die laut RP-HPLC einen Gehalt >99.98% aufwiesen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.65 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H), 7.43 (m, 4 H), 3.67 (s, 6 H, OMe), 2.11 (m, 2 H, alkyl), 1.44 (m, 2 H, alkyl), 1.10 (m, 6 H, alkyl), 0.67 (t, $^3J_{\text{HH}} =$
25 7.4 Hz, 6 H, alkyl), 0.59 (m, 2 H, alkyl). Die 2,7-Stellung der Bromatome wurde durch NOE-Spektroskopie belegt.

A 1.1.4. Synthese von 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-bis-(boronsäureethylenglycolester) (EM2)

30 Eine Grignardlösung, hergestellt aus 4.9 g Mg (203 mmol), 100 mg Iod (0.4 mmol), 0.75 mL Dichlorethan (9.5 mmol) und 49.3 g 2,7-Dibrom-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (96.6 mmol) in 270 mL THF, wurde bei -75°C zu einer Lösung von 30.1 g $\text{B}(\text{OMe})_3$ (590 mmol) in 125 mL THF innerhalb 2 h zugetropft. Man ließ innerhalb 6 h auf 0°C erwärmen, wonach die Viskosität der
35 Suspension stark angestiegen war. Die Suspension wurde mit 100 mL Ethylacetat verdünnt, 15 mL Eisessig sowie 35 mL H_2O zugegeben, die org. Phase abgetrennt, zweimal mit 1 M HCl gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Sirup wurde in 175 mL trockenem

Toluol suspendiert und nach Zugabe von 10.8 mL Ethylenglycol (193 mmol) am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Die nunmehr klare Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und der feste Rückstand einmal aus Ethylacetat sowie dreimal aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Es verblieben 32 g (66%) des Bisboronsäureesters als farblose Kristalle mit einer durch RP-HPLC bestimmten Reinheit von 99.97%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.96 (s, 2 H), 7.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H), 7.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H), 4.39 (s, 8 H, Ethylen), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.12 (m, 2 H, alkyl), 1.48 (m, 2 H, alkyl), 1.17 (m, 2 H, alkyl), 1.03 (m, 2 H, alkyl), 0.94 (m, 2 H, alkyl), 0.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, alkyl), 0.57 (m, 2 H, alkyl).

A 1.2 Synthese von 2,7-substituierten 9,10-(4-*tert*-Butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrenen

A 1.2.1 Synthese von 2,7-Dibromphenanthrenchinon

62.5 g Phenanthrenchinon (300 mmol) wurden in 750 mL konz. H_2SO_4 gelöst und bei RT mit 106.8 g NBS (600 mmol) versetzt. Nach 30 min intensivem Röhrens wurde der dunkle Brei in 2 L Eiswasser gegossen, der hellrote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in EtOH (500 mL) ausgerührt. Nach erneutem Absaugen und Auskochen in CH_2Cl_2 erhielt man das Dibromid (85 g, 77%) in ausreichender Reinheit für weitere Umsetzungen (ca. 98% lt. $^1\text{H-NMR}$).

$^1\text{H-NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$): [ppm] = 8.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H), 8.08 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H).

A 1.2.2 Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren

Zu einer Suspension von 75.5 g Dibromphenanthrenchinon (207 mmol) in 500 mL trockenem THF wurde das Grignardreagenz, hergestellt aus 132.2 g 4-*tert*-Butylbrombenzol (621 mmol) und 15.1 g Mg (621 mmol) in 620 mL trockenem THF, bei 0 °C Innentemperatur innerhalb 30 min zugetropft. Die resultierende grüne Lösung wurde 1 h bei RT gerührt und dann mit 200 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung versetzt, vom entstandenen Niederschlag abgesaugt, dieser mit Ethylacetat gewaschen und das Filtrat zweimal mit Wasser extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der verbliebene Feststoff in MeOH ausgekocht. Man erhielt 86.6 g (66%) des Diols als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2 H), 7.66 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H), 7.27 (m, 4 H), 7.22 (m, 4 H), 2.23 (s, mit D_2O austauschbar, 2 H, O-H), 1.24 (s, 18 H, *t*-Bu).

A 1.2.3 Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (**EM3**).

Zu einer Suspension von 13.1 g NaH (60% Dispersion in Mineralöl, 328 mmol) in 180 mL trockenem DMSO gab man bei RT in kleinen Portionen 69.3 g des oben hergestellten Dihydrophenanthrendiols zu und rührte die dunkle Lösung für 30 min bei RT. Anschließend tropfte man 20.4 mL Mel (328 mmol) zu, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete. Nach 3 h wurden 180 mL 15% NH₄OH sowie 100 mL MeOH zugetropft, der Kristallbrei abgesaugt und mit Wasser und EtOH gewaschen. Nach dreimaliger Umkristallisation aus EtOH/Toluol erhielt man 47 g (65%) des Bisethers mit einer Reinheit von >99.90% (RP-HPLC).

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.77 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H), 7.58 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 7.48 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 7.31 (br, d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), 7.27 (br, d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2 H), 6.74 (br, d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), 6.25 (br, d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H), 2.77 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, *t*-Bu). Die 2,7-Stellung der Bromatome wurde durch NOE-Spektroskopie belegt

A 1.2.4 Synthese von 9,10-Bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-bis-(boronsäureethylenglycolester) (**EM4**)

Zu einer Lösung bestehend aus 11.1 g B(OMe)₃ in 50 mL trockenem THF wurde ein Grignard Reagenz, hergestellt aus 23.6 g des oben genannten DHP-Dibromids (35.6 mmol) und 1.8 g Mg in 100 mL trockenem THF, bei -60 °C innerhalb von 4 h getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde das zähe RG mit 10 mL Eisessig und 50 mL Wasser verdünnt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene farblose Schaum wurde in 100 mL Toluol suspendiert und nach Zugabe von 4 mL Ethylenglycol (71.2 mmol) bis zur konstanten Wasserabgabe zum Sieden erhitzt. Anschließend destillierte man das Lösungsmittel ab und kristallisierte den verbliebenen Feststoff viermal aus Ethylacetat um. Man erhielt 17 g (74%) des Bisboronsäureesters als farblose Kristalle mit einer Reinheit von >99.90% (RP-HPLC).

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.99 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H), 7.92 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H), 7.78 (d, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H), 7.36 (br, d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), 7.22 (br, d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H), 6.72 (br, d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H), 6.24 (br, d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H), 4.33 (m, 8 H, Ethylen), 2.73 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, *t*-Bu).

A 2 Synthese von Spiro-DHP-Monomeren

A 2.1 Herstellung von Spiro-[9H-2,3,6,7-tetrakis-(2-methylbutyloxy)-fluorene-9,9'(10'H)-10',10'-dimethyl-2,7-dibrom-phenanthrene] (EM5)

In einer trockenen Apparatur wurden aus 5.3 g Mg (216.3 mmol) und 108.3 g (187.4 mmol) 2-Bromo-4,5,3',4'-tetrakis-(2-methylbutoxy)-biphenyl in 250 mL trockenem THF das Grignard-Reagenz hergestellt und anschließend zur Lösung von 2,7-Dibromo-10,10-dimethyl-10H-phenanthren-9-on (54.8 g, 144.2 mmol) in 220 mL THF bei RT getropft. Das Gemisch wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde in 50 mL HCl in 500 mL Eiswasser eingerührt, mit Ethylacetat extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 500 mL Eisessig sowie 10 mL konz. HCl suspendiert und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eisessig, Wasser und MeOH gewaschen und viermal aus i-PrOH umkristallisiert. Man erhielt 56 g (45%) farbloser Kristalle mit einer durch RP-HPLC ermittelten Reinheit von 99.80%.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.72 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H), 7.50 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1 H), 7.44 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1 H), 7.39 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H), 7.16 (br, s, 1 H), 7.00 (br, s, 1 H), 6.94 (br, s, 1 H), 7.00 (br, s, 1 H), 6.90 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H), 5.74 (br, s, 1 H), 3.82 (m, 6 H), 3.12 (m, 2 H), 0.5-2.1 (m, 42 H).

A 3 Synthese unsymmetrischer DHP-Monomere

A 3.1 Herstellung von 2,7-Dibromo-9,10-dimethoxy-9-methyl-10-p-tolyl-9,10-dihydro-phenanthren (EM6)

In einer trockenen Apparatur wurden 4.52 g (113 mmol) NaH als 60%ige Dispersion in Mineralöl vorgelegt, 40 mL trockenes DMSO zugegeben, anschließend 36.8 g (75.4 mmol) 2,7-Dibromo-10-methoxy-10-methyl-9-p-tolyl-9,10-dihydrophenanthren-9-ol in 100 mL trockenem DMSO zugetropft und bei RT 30 min gerührt. Dann wurden unter Eiskühlung 7 mL (113 mmol) Mel innerhalb 1 h zugetropft und 1 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde auf 5 °C abgekühlt, 150 mL 15% NH₄OH zugetropft, der Niederschlag abgesaugt, zweimal mit Wasser und zweimal mit MeOH gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde viermal aus EtOH/Toluol umkristallisiert. Es verblieben 16.7 g (44%) farbloser Kristalle mit einer durch RP-HPLC bestimmten Reinheit von 99.90%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1 H), 7.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1 H), 7.57 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H), 7.53 (m, 2 H), 7.37 (br, s, 2 H), 7.28 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz), 7.22 (br, s, 2 H), 2.82 (s, 3 H), 2.79 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 1.24 (s, 3 H).

5 A 4 Synthese von DHP-OPV-Monomeren

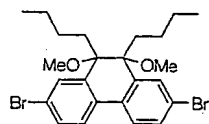
A 4.1 Herstellung von 2,7-Bis-[2-(4-bromophenyl)-vinyl]-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren (EM 7)

22.9 g (74.7 mmol) 4-Bromobenzyl-phosphonsäurediethylester wurden in 200 mL DMF gelöst und unter Schutzgas bei ca. 5 °C mit 14.4 g (149 mmol) NaO^tBu versetzt. Nach 30 min Rührzeit bei 5 °C wurden 13.9 g (34 mmol) 9,10-Dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-dicarbaldehyd bei max. 5 °C innerhalb 15 min. zugegeben und anschließend 1h bei 5 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 50 mL 4M HCl zugetropft, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und MeOH gewaschen und getrocknet. Anschließend dreimalige Umkristallisation aus EtOH/Toluol lieferte 21.1 g (87%) des Monomers mit einer durch RP-HPLC bestimmten Reinheit von 99.8%.

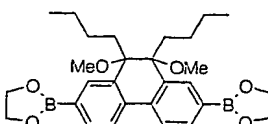
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.65 (m, 4 H), 7.47 (m, 6 H), 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4 H), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16.4$ Hz, 2 H), 7.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16.1$ Hz, 2 H), 3.76 (s, 6 H), 2.17 (m, 2 H), 1.55 (m, 2 H), 1.18 (m, 6 H), 0.68 (m, 8 H).

20 Teil B: Synthese von Polymeren enthaltend Dihydrophenanthreneinheiten

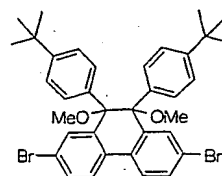
Die Strukturen der beschriebenen erfindungsgemäßen Monomere (EM) und weiterer Monomere (M) für erfindungsgemäße Polymere (P) und Vergleichspolymere (V) sind im folgenden abgebildet. Die Synthese dieser Verbindungen ist oben und in WO 03/020790 niedergelegt. 9,10-Dibromanthracen wurde käuflich erworben (Aldrich, 98 %) und durch Umkristallisation aus Dioxan weiter aufgereinigt.



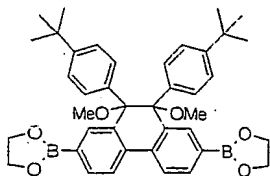
EM1



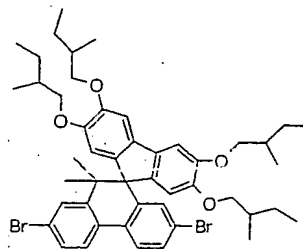
EM2



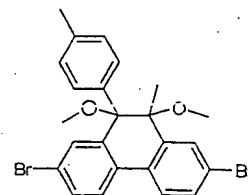
EM3



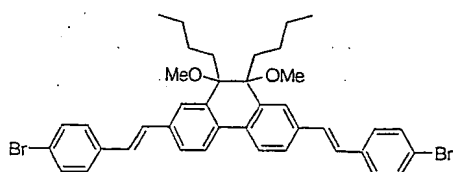
EM4



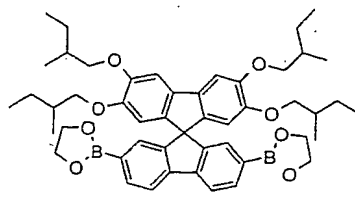
EM5



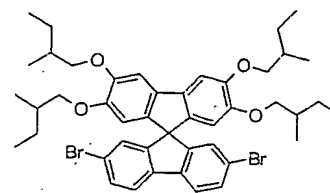
EM6



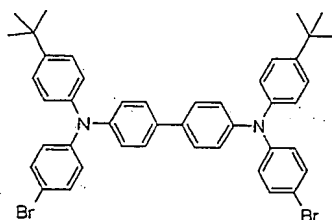
EM7



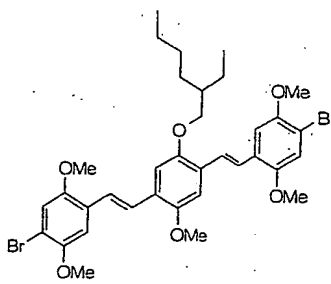
M1



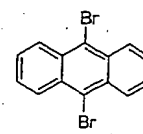
M2



M3



M4



M5

B 1: Synthese von Polymer P3

Copolymerisation von 50 mol% 9,10-Bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren-2,7-bis-(boronsäureethlenglycolester) (EM4), 20 mol% von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydro-phenanthren (EM3), 10 mol% N,N'-Bis-(4-bromophenyl)-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-benzidin (M3) und 20% 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-bis-(4-brom-2,5-dimethoxystyryl)-benzol (M4):

1.2888 g (2.0 mmol) EM4, 0.5300 g (0.8 mmol) EM3, 0.3035 g (0.2 mmol) M3, 0.5748 g (0.8 mmol) M4, 2.0300 g (8.8 mmol) K₃PO₄·H₂O, 6 mL Toluol, 19 mL

Dioxan und 12.5 mL Wasser wurden 30 min durch Durchleiten von Argon entgast. Anschließend wurden 3.65 mg (12 μ mol) Tris-*o*-tolylphosphin und 0.45 mg (2 μ mol) Palladiumacetat unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter Argonüberlagerung bei 87 °C Innentemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 20 Minuten wurden noch weitere 15 mL Toluol auf Grund der hohen Viskosität zugegeben. Nach 30 Minuten wurden 12 mg 3,4-Bis(2-methylbutyloxy)benzylboronsäure zugesetzt. Nach weiteren 60 Minuten Erhitzen wurden 20 mg 3,4-Bis-(2-methylbutyloxy)-brombenzol zugesetzt und noch 60 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit 5%iger wäßriger Natriumdiäthylthiocarbamat Trihydrat Lösung 4 h bei 65 °C verrührt. Die organische Phase wurde dreimal mit H₂O gewaschen und durch Eintropfen in 200 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde in 120 mL Toluol gelöst, über Celite filtriert, mit 200 mL MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum bis zur Massenkonzanz getrocknet. Man erhielt 2.1 g (95%) des Polymers P3 als gelblichen Feststoff.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] 8.1–6.8 (m, 12.8 H, DHP, TAD arom.); 6.3 (br. s, 1.4 H, DHP); 4.1–3.6 (3 x m, 3.4 H, OCH₂, OCH₃); 3.0–2.5 (3 x m, 4.2 H, OCH₃ DHP); 1.9–0.7 (m, 17.4 Alkyl H, darunter bei 1.3 *t*-Butyl).

GPC: THF; 1 mL/min, PLgel 10 μ m mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion: Mw = 207 000 g/mol, Mn = 58 000 g/mol.

B 2: Synthese von Polymer P4

Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,10-bis-(*t*-butylphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (EM3) gemäß Yamamoto (gemäß WO 04/022626):

Herstellung der Katalysator-Lösung:

Mangan (0.11 g, 2 mmol) wurde mit in 5 mL DMF gelöstem NiBr₂ (200 mg, 0.9 mmol) bei Raumtemperatur gemischt. Die Liganden-Lösung, bestehend aus 150 mg (0.96 mmol) Bipyridin und 0.12 mL (1.0 mmol) COD gelöst in 15 mL Toluol wurde langsam zugegeben. Nach 5-10 Minuten wurde die Lösung tiefviolett. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Mangan (350 mg, 6.4 mmol) und die Katalysator-Lösung (2 mL) wurden 10 Minuten bei 50 °C unter Argon gerührt. Die Mischung blieb stabil violett. Dann wurden das Monomer (1.06 g, 1.6 mmol) EM3 in 16 mL Toluol gelöst zugegeben; dabei färbte sich die Reaktionsmischung rot und wurde anschließend für fünf Tage bei 50 °C gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 mL Toluol verdünnt und über Celite filtriert. Die organische Phase wurde dreimal mit HCl (50 mL) und mit H₂O gewaschen und durch Eintropfen in 500 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde in 50 mL Toluol gelöst, mit 500 mL MeOH ausgefällt,

gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Polymer wurde 48 h in einem Gemisch aus THF/MeOH 1:1 soxhletiert, in 50 mL Toluol gelöst und in 500 mL Methanol ein weiteres Mal umgefällt, abgesaugt und bis zur Massenkonzanz getrocknet. Man erhielt 0.6 g (75%) P4 als blaßgelben Feststoff.

5 ^1H NMR (CDCl_3): [ppm] 8.1-6.9 (m, 12 H); 6.7 (br s, 2 H); 2.9-2.5 (m, 6 H, OCH_3); 1.4-1.1 (m, 18 Alkyl H).

GPC: THF; 1 ml/min, Plgel 10 μm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion: M_w = 135 000 g/mol, M_n = 30 000 g/mol.

10 Auf die gleiche Weise wurden weitere Comonomere eingebaut und so weitere rot, grün und blau emittierende Polymere hergestellt. Ebenso wurden Vergleichspolymere (im folgenden mit V bezeichnet) synthetisiert, die statt Einheiten gemäß Formel (I) Spirobifluoren-Einheiten enthalten.

Alle diese Polymere wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Diese
15 PLEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h.

Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (von H.C. Stark, Goslar). Als Kathode wurde in allen Fällen Ba/Ag verwendet. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist bereits in WO 04/037887 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

20 Die wichtigsten Device-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere (Farbe, Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer) sind in Tabelle 1 aufgeführt und sind den Vergleichspolymeren gegenübergestellt, die keine Einheiten gemäß Formel (I) enthalten.

Anteil der Monomere in der Polymerisation [%]					GPC*		Elektrolumineszenz					
Erfindungsgemäße Polymere mit Dihydrophenanthreneinheiten												
						M _w / g/mol	M _N / g/mol	λ _{max} [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100 Cd/m ² [V]	CIE Koordinaten	Lebens- dauer bei 100 Cd/m ² [h]
P1	50 (EM4)	40 (EM3)	10 (M3)			1476000	355000	461	4.40	4.0	0.16/0.15	1700
P2	50 (EM4)	30 (EM3)	10 (M3)	10 (M5)		194000	67800	467	2.09	4.1	0.16/0.18	1900
P3	50 (EM4)	20 (EM3)	10 (M3)		20 (M4)	360000	43000	522	12.0	3.3	0.30/0.57	15000
P4	10 (EM7)	50 (M1)	30 (M2)	10 (M3)		419000	132000	488	4.2	4.0	0.18/0.31	2200
P5	30 (EM7)	50 (M1)	10 (M2)	10 (M3)		203000	34000	489	3.1	4.3	0.18/0.31	3600

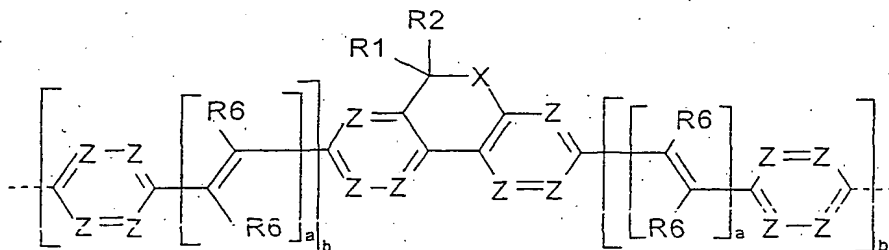
Vergleichspolymere mit Spirofluoreneinheiten, wie in WO 03/020790 beschrieben												
	M1	M2	M3	M5	M4	M _w (·1000 g/mol)	M _N (·1000 g/mol)	λ _{max} [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100 Cd/m ² [V]	CIE Koordinaten	Lebens- dauer bei 100 Cd/m ² [h]
V1	50	40	10			523000	132000	454	3.30	4.4	0.16/0.17	1250
V2	50	30	10	10		306000	80500	457	2.99	4.4	0.16/0.19	1500
V3	50	20	10		20	303000	64500	520	10.5	3.4	0.29/0.56	5000

Tabelle 1: Eigenschaften von Poly(dihydrophenanthrenen) und deren Vergleich mit Poly(spirofluorenen); alle Polymere wurden über eine Suzuki-Polymerisation hergestellt.

* GPC Messungen: THF; 1 mL/min, Plgel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht.

Patentansprüche:

1. Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 1 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten,



FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R3)(R4) oder N(R3);

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R5) oder N;

R1, R2, R3, R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Fluor, Chlor, Brom, Iod, CN, N(R6)₂, Si(R6)₃ oder B(R6)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R6, O, S, O-CO-O, CONR6, Si(R6)₂ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R1 bis R4 miteinander ein Ringsystem bilden können; mit der Maßgabe, daß nicht zwei Substituenten an einem C-Atom gleichzeitig einer Alkoxy- oder Aryloxyseitenkette entsprechen und nicht alle Substituenten R1 bis R4 gleichzeitig H oder gleichzeitig eine Methylgruppe beschreiben;

R5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, N(R6)₂ oder B(R6)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O, O-CO-O, CONR6, Si(R6)₂ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein kann; dabei können auch mehrere Reste R5 oder R5 mit R1 bis R4 ein weiteres Ringsystem bilden;

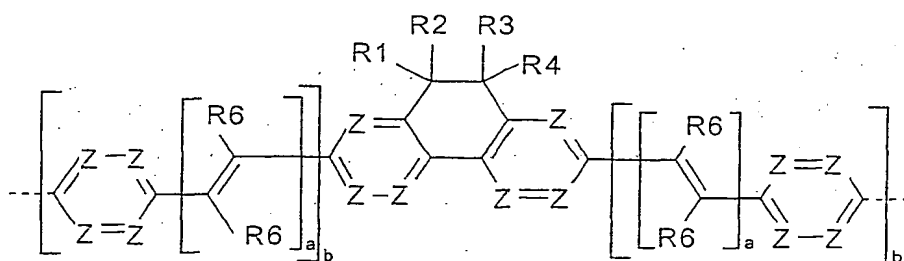
R6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R6 substituiert sein kann;

a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

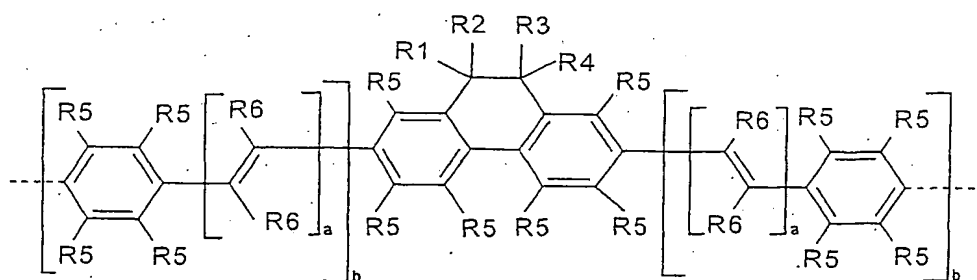
mit der Maßgabe, dass Poly(arylenvinyl)verbindungen, in denen eine Arylen-Einheit ein 9,10-Dialkyl-9,10-dihydrophenanthren darstellt, von der Erfindung ausgenommen sind; die gestrichelte Bindung bedeutet dabei die Verknüpfung im Polymer.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für C(R3)(R4) steht, wie in Formel (Ia) dargestellt:



FORMEL (Ia)

3. Polymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Z für C(R5) steht, wie in Formel (Ib) dargestellt:



FORMEL (Ib)

4. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie konjugiert sind.

5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese noch zusätzlich Einheiten enthalten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften deutlich erhöhen.
- 5 6. Polymere gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, aus den Strukturelementen der Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Dibenzo-*p*-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, 10 Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltigen Heterocyclen mit hochliegendem HOMO ausgewählt sind.
- 15 7. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß diese noch zusätzlich Einheiten enthalten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften deutlich erhöhen.
- 20 8. Polymere gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, aus den Strukturelementen der Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Anthracenderivate, Triarylborane, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate, Arylborane und weiterer O-, S- oder N-haltigen Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO, ausgewählt sind.
- 25 9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, die Kombinationen von Einzeleinheiten gemäß den Ansprüchen 5 und 7 aufweisen.
- 30 10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einheiten enthalten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Elektrofluoreszenz Elektrophosphoreszenz erhalten werden kann.
- 35 11. Polymere gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren, aus Verbindungen ausgewählt sind, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten.

12. Polymere gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schweratome aus den Elementen der 8. bis 10. Gruppe (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) ausgewählt sind.

5 13. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Einheiten enthalten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern.

10 14. Polymere gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten, die den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtern, aus der Gruppe der Carbazole oder der überbrückten Carbazoldimere ausgewählt sind.

15 15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Einheiten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen, verwendet werden, die ausgewählt sind aus aromatischen Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen und/oder Stilben-, Bisstyrylarylen- oder Tolanderivaten, die jeweils mit einem oder mehreren nicht aromatischen Resten R1 substituiert sein können.

20 16. Polymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die beschriebenen Strukturelemente ausgewählt sind aus 1,4-Phenylene-, 1,4-Naphthylene-, 1,4- oder 9,10-Anthracenylene-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenylene-, 3,9- oder 3,10-Perylenylene-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenylene-, 4,4'-Biphenylene-, 4,4''-Terphenylene-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylene-, 4,5-Dihydropyren-, 4,5,9,10-Tetrahydropyren-, Fluoren-, Spirobifluoren-, 5,7-Dihydrodibenzooxepin-, cis- oder trans-Indenofluoren-, 4,4'-Stilben-, 4,4''-Bisstyrylarylen oder 4,4'-Tolanderivaten.

30 17. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind.

35 18. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette vorhanden sind.

19. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß für die Symbole in Formel (I) gilt:

- X ist bei jedem Auftreten C(R3)(R4);
 Z ist bei jedem Auftreten CH;
 R1, R3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, in welcher auch ein oder mehrere C-Atome durch N, S und/oder O substituiert sein können und welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R5 substituiert sein können;
 R2, R4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen;
 a ist bei jedem Auftreten 1, falls die Einheiten gemäß Formel (I) als Emitter verwendet werden;
 b ist bei jedem Auftreten gleich 1, falls die Einheiten gemäß Formel (I) als Emitter verwendet werden; ansonsten ist b bei jedem Auftreten gleich 0;
 die anderen Symbole sind wie in Anspruch 1 definiert.

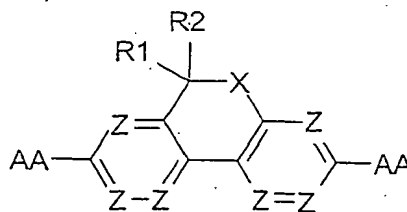
20. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) aus den Formeln (LXXIV) bis (CVI) ausgesucht sind.

21. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 40 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten.

22. Blends (Mischungen), enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21.

23. Lösungen, enthaltend ein oder mehrere Polymere oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 in einem oder mehreren Lösemitteln.

24. Monomere bifunktionelle Verbindungen gemäß Formel (CVII),



FORMEL (CVII)

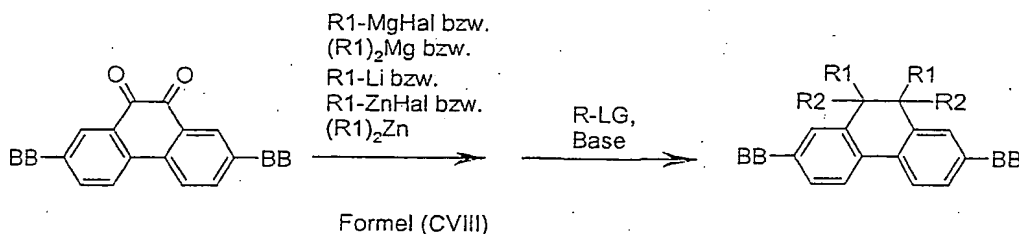
dadurch gekennzeichnet, daß die beiden funktionellen Gruppen AA, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C-Verknüpfungen copolymerisieren und die Symbole X, Z und R1 bis R6 dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben mit der Maßgabe, daß nicht alle Reste R1 bis R4 gleichzeitig für Fluor oder Chlor stehen dürfen.

25. Verbindungen gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass AA ausgesucht ist aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R5, B(OH)₂, B(OR5)₂ und Sn(R5)₃, wobei R5 dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 1 hat.

26. Verbindungen gemäß Anspruch 24 und/oder 25, dadurch gekennzeichnet, dass die C-C-Verknüpfungen ausgewählt sind aus den Gruppen der SÜZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung.

27. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die monomeren Verbindungen gemäß Formel (CVII) im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (LXXIX) bis (CVI) führen.

28. Verfahren gemäß Formel (CVIII) zur Herstellung von symmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CVII), in denen X für C(R1)(R2) und Z für C(R5) steht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen:



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie für AA unter Anspruch 25 beschrieben;

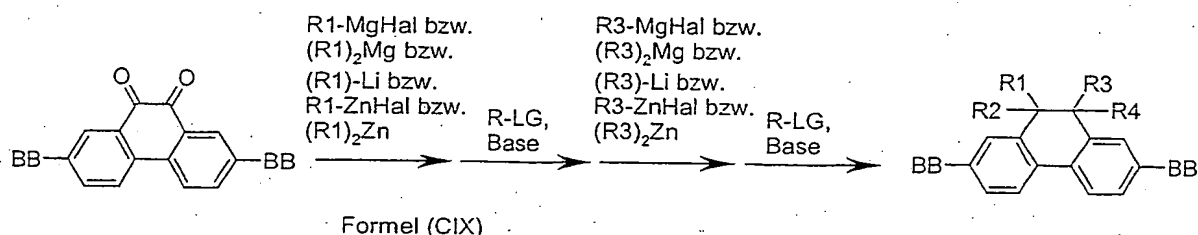
R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat;

R1 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;

R2 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;

Hal steht für F, Cl, Br, I.

29. Verfahren gemäß Formel (CIX) zur Herstellung von unsymmetrischen, monomeren bifunktionellen Verbindungen gemäß Formel (CVII), wobei X für C(R3)(R4) und Z für C(R5) steht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenanthrenchinon umgesetzt wird mit einer Magnesium-organischen bzw. Lithium-organischen bzw. Zink-organischen Verbindung, gefolgt von Reaktion mit einem Alkylierungsreagenz R-LG unter basischen Bedingungen und Wiederholung dieser Reaktionsabfolge:



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

BB ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder hat dieselbe Bedeutung, wie oben für AA beschrieben;

R-LG ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Alkylierungsreagenz, wobei R für eine Alkylgruppe steht, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen, und LG eine Gruppe, die unter den Bedingungen der nukleophilen aliphatischen Substitution als Abgangsgruppe reagiert;

R1, R3 steht für eine Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe;

R2, R4 steht für eine Alkoxygruppe O-R, wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben;

Hal steht für F, Cl, Br, I.

30. Verfahren gemäß Anspruch 28 und/oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgangsgruppe LG Cl, Br, I, O-Tosylat oder O-Triflat darstellt.

31. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass als Base ein Metallhydrid, ein Alkoholat oder ein Carbonat eingesetzt wird.

32. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass als metallorganische Verbindung ein Grignardreagenz verwendet wird.

5 33. Verwendung eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 in organischen elektronischen Vorrichtungen.

34. Verwendung eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 als Elektrolumineszenzmaterial.

10 35. Organische elektronische Vorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 enthält.

15 36. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine polymere lichtemittierende Diode (PLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), einen organischen Feld-Effekt-Transistor (OFET), einen organischen Dünnschichttransistor (OTFT), eine organische Solarzelle (O-SC), einen organischen Photorezeptor oder eine
20 organische Laserdiode (O-Laser) handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G61/00 H01L51/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FRANK UCKERT: "Neue lösliche Poly(para-phenylen)-Derivate mit überbrückten Biphenyl-Untereinheiten - Synthese und Anwendung in blauen Leuchtdioden" DISSERTATION, 1998, pages 1-210, XP002306981 MAINZ cited in the application page 63 - page 96 page 166 - page 176 page 203 - page 210	1-4, 17-23
X	EP 1 074 600 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 7 February 2001 (2001-02-07) page 2, line 9 - line 52; example 8 ----- -/-	1-9, 15-23



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2004

Date of mailing of the international search report

07 FEB 2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marsitzky, D

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009019

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 329 474 A (XEROX CORP) 23. Juli 2003 (2003-07-23) Seite 11 - Seite 13; Anspruch 10 -----	1-7, 22, 23, 33-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/009019

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See the Supplemental Sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-23, 33-36

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-23, 33-36

polymers containing at least 1 mol-% dihydrophenanthrene units according to formula (I); blends and solutions containing the polymers as well as use of the polymers in optoelectronic components.

2. Claims 24-32

monomers containing dihydrophenanthrene according to formula (CVII) as well as preparation thereof with organometallic reagents.

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1074600 A	07-02-2001	EP 1074600 A2	07-02-2001
		JP 2001123156 A	08-05-2001
		TW 484341 B	21-04-2002
EP 1329474 A	23-07-2003	US 2003136958 A1	24-07-2003
		EP 1329474 A1	23-07-2003
		JP 2003264327 A	19-09-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009019

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G61/00 H01L51/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FRANK UCKERT: "Neue lösliche Poly(para-phenylen)-Derivate mit überbrückten Biphenyl-Untereinheiten - Synthese und Anwendung in blauen Leuchtdioden" DISSERTATION, 1998, Seiten 1-210, XP002306981 MAINZ in der Anmeldung erwähnt Seite 63 - Seite 96 Seite 166 - Seite 176 Seite 203 - Seite 210 -----	1-4, 17-23
X	EP 1 074 600 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 7. Februar 2001 (2001-02-07) Seite 2, Zeile 9 - Zeile 52; Beispiel 8 ----- -/--	1-9, 15-23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07. 02. 2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marsitzky, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009019

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 1 329 474 A (XEROX CORP) 23 July 2003 (2003-07-23) page 11 - page 13; claim 10 -----</p>	<p>1-7,22, 23,33-36</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/009019

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1-23, 33-36

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-23,33-36

Polymere enthaltend mindestens 1 mol-%
Dihydrophenanthren-einheiten gemäss Formel (I); Blends und
Lösungen enthaltend die Polymere sowie Verwendung der
Polymere in optoelektronischen Bauteilen

2. Ansprüche: 24-32

Monomere enthaltend Dihydrophenanthren gemäss Formel (CVII)
sowie deren Herstellung mit metallorganischen Reagentien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009019

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1074600	A	07-02-2001	EP	1074600 A2		07-02-2001
			JP	2001123156 A		08-05-2001
			TW	484341 B		21-04-2002

EP 1329474	A	23-07-2003	US	2003136958 A1		24-07-2003
			EP	1329474 A1		23-07-2003
			JP	2003264327 A		19-09-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.